

Директору Федерального
государственного бюджетного
учреждения науки
Институт органической химии им.
Н.Д. Зелинского РАН
академику М.П. Егорову

Я, Латышев Геннадий Владимирович, к.х.н., ведущий научный сотрудник кафедры органической химии Химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, согласен быть официальным оппонентом диссертационной работы Чаплыгина Даниила Александровича *«Конструирование азотсодержащих гетероциклических систем на основе реакции раскрытия фуроксанового и функционализации тетразольного цикла»*, представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – Органическая химия в диссертационный совет Д 24.1.092.01 при ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН.

к.х.н., в.н.с.

Г.В. Латышев



Сведения об официальном оппоненте

по диссертационной работе Чаплыгина Даниила Александровича на тему
**«Конструирование азотсодержащих гетероциклических систем на основе
реакции раскрытия фуроксанового и функционализации тетразольного
цикла»,**

представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.3 – органическая химия

Фамилия Имя Отчество Оппонента	Латышев Геннадий Владимирович
Шифр и наименование специальностей, по которым защищена диссертация	02.00.03 органическая химия 02.00.08 химия элементоорганических соединений
Ученая степень и отрасль науки	Кандидат химических наук
Год защиты диссертации	2006
Ученое звание	нет
Полное наименование организации, являющейся основным местом работы оппонента	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет
Занимаемая должность	Ведущий научный сотрудник кафедры органической химии
Почтовый индекс, Адрес	119991 г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр.3
Телефон	+7 (495) 939-53-10
Адрес электронной Почты	latyshev@org.chem.msu.ru
Список основных публикаций официального оппонента по теме диссертации в рецензируемых научных изданиях за последние 5 лет (не более 10 публикаций)	1. Voloshkin V.A., Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. Annulation-Triggered Denitrogenative Transformations of 2-(5-Iodo-1,2,3- triazolyl)benzoic Acids // J. Org. Chem. -2022. – V. 87. (11) – P. 7064-7075.

2. Tatevosyan S.S., Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. Facile Access to Triazole-Fused 3,1-Benzoxazines Enabled by Metal-Free Base-Promoted Intramolecular C-O Coupling // *Synthesis*. -2022. – V. 2. Issue. 54 – P. 369-377.
3. Gevondian A.G., Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. Domino Construction of Benzoxazole-Derived Sulfonamides via Metal-Free Denitrogenation of 5-Iodo-1,2,3-triazoles in the Presence of SO₂ and Amines // *J. Org. Chem.* -2021. - 86 (8), 5639-5650
4. Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Kirillova E.A., Moskalenko U.D., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. Assembly of Thiosubstituted Benzoxazoles via Copper-Catalyzed Coupling of Thiols with 5-Iodotriazoles Serving as Diazo Surrogates // *J. Org. Chem.* – 2020. – V. 85. Issue. 14. - P. 9015-9028.
5. Motornov V., Latyshev G.V., Kotovshchikov Yu.N., Lukashev N.V., Beletskaya I.P. Copper(I)-Catalyzed Regioselective Chan-Lam N²-Vinylolation of 1,2,3-Triazoles and Tetrazoles // *Adv. Synth. Catal.* – 2019. – V. 361. Issue 14. – P. 3306-3311.
6. Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Beletskaya I.P., Lukashev N.V., Regioselective Approach to 5-Carboxy-1,2,3-triazoles Based on Palladium-Catalyzed Carbonylation // *Synthesis*. - 2018. – V. 09. Issue. 50 – P. 1926-1934.

	<p>7. Kotovshchikov Yu.N., Latyshev G.V., Navasardyan M.A., Erzunov D.A., Beletskaya I.P., Lukashev N.V. Annulation-Induced Cascade Transformation of 5-Iodo-1,2,3-triazoles to 2-(1-Aminoalkyl)benzoxazoles // Org. Lett. – 2018. – V. 20. Issue. 15. – P. 4467-4470.</p>
--	--

Официальный оппонент

к.х.н., ведущий научный сотрудник

кафедры органической химии

Химического факультета МГУ

Г.В. Латышев



ОТЗЫВ официального оппонента

на диссертацию Чаплыгина Даниила Александровича «Конструирование азотсодержащих гетероциклических систем на основе реакции раскрытия фуроксанового и функционализации тетразольного цикла», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук

Представленная работа посвящена разработке подходов к различным гетероциклическим соединениям исходя из монозамещенных фуроксанов, а также созданию тетразолсодержащих и гибридных тетразол-фуроксановых высокоэнергетических материалов. Разработка простых и препаративно удобных подходов к синтезу различных гетероциклических соединений до сих пор остается одной из актуальнейших задач органической химии. Высокая реакционная способность и богатая химия фуроксанов делает их крайне привлекательными исходными соединениями. Несмотря на это, в синтетической практике фуроксаны использовались довольно ограниченно. В настоящей работе предпринята успешная попытка продемонстрировать синтетическую значимость этой химии. В результате реализации предложенных путей превращений фуроксанов были с хорошими выходами получены гетероциклические соединения разных классов. Таким образом, научная новизна и актуальность работы является несомненной. Кроме того, в часть работы, посвященная созданию новых высокоэнергетических материалов имеет не только большое научное значение, но и несомненную направленность на практическое применение.

Диссертация изложена на 144 страницах текста и состоит из 6 разделов: введения, обзора литературы, обсуждения результатов, экспериментальной части, выводов и списка литературы на 109 наименований.

Обзор литературы состоит из нескольких глав посвященных реакциям фуроксанов, протекающим через образование нитрилоксидов, а также разнообразным высокоэнергетическим материалам (ВЭМ), содержащим тетразольный фрагмент. Следует отметить, что обзор написан достаточно подробно, для довольно сложных протекающих реакций представлены механизмы, что позволяет читателю с легкостью следить за логикой превращений. Часть обзора, посвященная тетразолсодержащим ВЭМ, вобрала в себя информацию о синтезе и свойствах различных производных тетразола и подчеркивает практическую значимость представленной работы. В совокупности, обе логические части обзора создают цельное представление о современном состоянии выбранных областей исследования.

В обсуждении результатов тщательно проанализированы и обобщены полученные автором экспериментальные результаты. Первая часть работы посвящена химии

монозамещенных фуруксанов. Разработанный автором синтез amino- и тиозамещенных диоксимов в реакции фуруксанов с аминами и тиолами лег в основу подхода к формальному окислительному аминированию и тиолированию монозамещенных фуруксанов. Неожиданные результаты, полученные при изучении присоединения цианида к фуруксанам, привели к созданию метода синтеза нитро- и нитрозозамещенных 5-аминоизоксазолов. Логичным продолжением тематики работы явилось исследование (3+2)-диполярного циклоприсоединения фуруксанов с алкенами и алкинами, приведшее к получению оксимов изоксазолинов и оксазолов. Автор не остановился на достигнутом, и разработал one-pot процесс превращения полученных соединений в фуразаны. Вторая часть работы связана с разработкой высокоэнергетических материалов на основе тетразола. Первый ее подраздел, посвященный синтезу солей тринитрометилтетразола, наиболее ярко демонстрирует не только практическую направленность работы, но и экспериментальное мастерство диссертанта. Второй подраздел, посвященный винилированию тетразолов, создает задел для дальнейшей работы в области полимерных ВЭМ. Следует еще раз подчеркнуть постоянную связь получаемых автором научных результатов с практикой. Так, полученные amino- и тиозамещенные фуруксаны были испытаны как доноры NO, а для полученных производных тринитрометил- и винитетразола проведена оценка использования соединений как взрывчатых веществ.

Экспериментальная часть содержит подробное изложение методик синтеза и анализа, а также спектральных свойств рассматриваемых в работе соединений, показывая масштаб и достоверность полученных автором результатов. Хотелось бы особенно отметить, что для многих полученных в работе соединений, разработанная методика синтеза не требует колоночной хроматографии.

Ключевые результаты исследования, проведенного автором, представлены в Выводах. Они полностью соответствуют содержанию работы и в сжатом виде отражают ее высокую научную и практическую значимость.

Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации. Достоверность и новизна выдвинутых научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнения. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ: 4 статьи в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов на российских и международных научных конференциях.

Несмотря на однозначно высокое качество представленной работы, в ней присутствует ряд недостатков:

- Для ряда превращений было бы желательно несколько расширить круг субстратов. Так, для раскрытия фуруксанов аминами/окислительной рециклизации (схемы 2 и 4) стоило

бы изучить реакцию с первичными аминами, для аналогичных процессов с тиолами — слабонуклеофильные гетероциклические тиолы (например, 2-меркаптобензотиазол), для (3+2)-циклоприсоединения — алифатические алкены и алкины.

- Выбранный окислитель (Br_2 в HCl) в синтезе аминифуроксанов представляется неоптимальным, поскольку в процессе циклизации диоксима происходит бромирование ароматического амина. Не стоило ли проводить окисление N_2O_4 или другими окислителями в инертной среде, например в CH_2Cl_2 ?
- Объяснение пониженной степени эпимеризации в соединении **14l** по сравнению с **14f** (стр 69) «индуктивным эффектом метокси-группы» представляется не до конца понятным.
- Не ясно, зачем было регистрировать спектр ^1H - ^{13}C НМВС для соединения **24a**, если положение винильного заместителя однозначно определяется по химическому сдвигу связанного с ней атома азота.
- Не обоснован выбор этиленового мостика для неудавшегося синтеза бис(тетразолилфуроксанов). Возможно, для синтеза таких соединений стоило использовать 1,3-дибромпропан.
- В спектрах ИК вместо характеристических частот колебаний приведены все полосы поглощения, которые удалось обнаружить. В результате для изомерных соединений иногда отсутствует часть полос, например для **1a** в спектре есть валентные колебания связей CH , а в **1c** их нет.
- В спектре смеси изомеров **8m** (нумерация экспериментальной части) мультиплет от нескольких протонов описан как триплет (3H).
- Для полученных изоксазолинов в экспериментальной части довольно часто отсутствуют константы спин-спинового взаимодействия для спиновой системы АМХ, а в ряде похожих соединений (например, **5e** и **5k**, **6b** и **5c**) они сильно различаются. Изучение оппонентом спектров нескольких соединений, представленных в дополнительных материалах статей диссертанта, позволяет предположить, что ряд констант (например, у сигнала 3.51 мд в **6b**) приведен неверно. К сожалению, низкое разрешение картинки спектра не позволяет утверждать это достоверно.
- Константы спин-спинового взаимодействия в **16c** указаны неверно.

В работе также присутствует ряд несущественных погрешностей и опечаток: для масштабированного синтеза **16d** (схема 11, стр 74) вместо времени реакции указан очень большой временной интервал; неудачное употребление дескрипторов цис- и транс- для тризамещенных алкенов **17e,f**; в обсуждении результатов и в экспериментальной части нумерация соединений не совпадает; в списке литературы (например в п. 4) неверно указан номер выпуска журнала.

Вместе с тем, указанные замечания не умаляют значимости диссертационного исследования. Диссертация Чаплыгина Даниила Александровича является завершенной научно-квалификационной работой, и по новизне, научно-практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов удовлетворяет всем требованиям Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г № 842 с последующими изменениями, а ее автор, Чаплыгин Даниил Александрович заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.3 – «органическая химия»

Официальный оппонент:

кандидат химических наук,

ведущий научный сотрудник

кафедры органической химии

Химического факультета ФБГОУ ВО «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

Латышев Геннадий Владимирович

22 ноября 2022 г

Контактные данные:

тел.: 7(495)939-53-10, e-mail: latyshev@org.chem.msu.ru

Специальность, по которой официальным оппонентом защищена диссертация:

02.00.03 – Органическая химия

02.00.08 – Химия элементоорганических соединений

Адрес места работы:

119991, г. Москва, Ленинские Горы, д. 1, стр. 3

Подпись Латышева Г.В. удостоверяю
Декан Химического факультета
Московского Государственного Университета
им. М.В. Ломоносова
академик РАН



Калмыков С.Н.
2022 г